

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2003-024786**

(43)Date of publication of application : **28.01.2003**

(51)Int.Cl.

B01J 23/75

B01J 35/10

B01J 37/02

C07C 1/06

C07C 9/04

C10G 2/00

// C07B 61/00

(21)Application number : **2001-213442**

(71)Applicant : **NIPPON OIL CORP**

(22)Date of filing : **13.07.2001**

(72)Inventor : **AOKI NOBUO**

SEKI HIROYUKI

IKEDA MASAKAZU

(54) CATALYST FOR FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS AND METHOD FOR PRODUCING HYDROCARBON

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst exhibiting a high carbon monoxide conversion ratio and a high chain propagation probability in Fischer-Tropsch synthesis for synthesizing hydrocarbons from a synthesis gas containing hydrogen and carbon monoxide as main components.

SOLUTION: In the catalyst for Fischer-Tropsch synthesis, at least two precursor compounds containing a metal selected from iron, cobalt, nickel, and ruthenium are used, and the metal is supported on a carrier such as silica having an average pore diameter of 10-20 nm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-24786
(P2003-24786A)

(43)公開日 平成15年1月28日(2003.1.28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-グ-ト*(参考)	
B 0 1 J 23/75		B 0 1 J 35/10	3 0 1 G	4 G 0 6 9
35/10	3 0 1	37/02	1 0 1 C	4 H 0 0 6
37/02	1 0 1	C 0 7 C 1/06		4 H 0 2 9
C 0 7 C 1/06		9/04		4 H 0 3 9
9/04		C 1 0 G 2/00		
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願2001-213442(P2001-213442)

(22)出願日 平成13年7月13日(2001.7.13)

(71)出願人 000004444

新日本石油株式会社
東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72)発明者 青木 信雄

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三
菱株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 関 浩幸

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三
菱株式会社中央技術研究所内

(74)代理人 100103285

弁理士 森田 順之 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フィッシャー・トロプシュ合成用触媒および炭化水素の製造法

(57)【要約】

【課題】 水素と一酸化炭素を主成分とする合成ガスから炭化水素を合成するフィッシャー・トロプシュ合成において、一酸化炭素転化率と連鎖成長確率の高い触媒を提供する。

【解決手段】 10nm以上20nm以下の平均細孔径を有するシリカ等の担体に、鉄、コバルト、ニッケルおよびルテニウムから選択される金属を含む前駆体化合物を2種類以上用いて当該金属を担持することにより得られるフィッシャー・トロプシュ合成用触媒により上記課題が解決された。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 10 nm以上20 nm以下の平均細孔径を有する担体に、鉄、コバルト、ニッケルおよびルテニウムから選択される金属を含む前駆体化合物を2種類以上用いて当該金属を担持することにより得られるフィッシャー・トロプシュ合成用触媒。

【請求項2】 担体が、シリカ、アルミナおよびチタニアから選択される金属酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の触媒。

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載の触媒を用いて、水素と一酸化炭素を反応させて炭化水素を合成することを特徴とする炭化水素の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水素と一酸化炭素を主成分とする合成ガスから炭化水素を合成するための触媒およびこの触媒を使用した炭化水素の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 水素と一酸化炭素との合成ガスから炭化水素を合成する反応はフィッシャー・トロプシュ合成（F T合成）と呼ばれ、従来からよく知られている。このF T合成は鉄やコバルト等の活性金属を、シリカやアルミナ等の担体上に担持して得られる触媒を用いて実施されている。F T合成反応は一酸化炭素転化率（CO転化率）と連鎖成長確率 α の二つの指標によって規定される。この連鎖成長確率 α は得られる炭化水素の分子量の目安となるもので、連鎖成長確率 α が高い（すなわち、1.0に近い）ほど高分子量の炭化水素が得られることを意味する。

【0003】 F T合成生成物は、通常その後段の水素化分解工程を経て、クリーン液体燃料として製品化される。クリーン液体燃料の中では灯油・軽油等の中間留分への需要が近年特に高まっており、この中間留分の収量を高めるためには高い連鎖成長確率 α が必要になる。このため、産業界においては高CO転化率かつ高 α のF T合成反応が開発目標に掲げられ、それを実現するためにF T合成触媒の改良が進められてきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところがCO転化率と連鎖成長確率 α は二律背反の傾向にあり、両者を高い水準で満足する触媒は未だ開発されていない。このことが、F T合成およびこれを用いたクリーン液体燃料製造法を本格的に実用化する際の最大の障害となっている。本発明の目的は、高CO転化率と高 α を同時に満足する新規F T合成用触媒を提供することにより、F T合成実用化の障害を取り除くことにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意検討した結果、特定の平均細孔径を有する担体に、活性金属を含む前駆体化合物を2種類以上用いて当該金属を担持し

2

た触媒が上述の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。すなわち、本発明は10 nm以上20 nm以下の平均細孔径を有する担体に、鉄、コバルト、ニッケルおよびルテニウムから選択される金属を含む前駆体化合物を2種類以上用いて当該金属を担持することにより得られるフィッシャー・トロプシュ合成用触媒に関する。また、本発明は前記の触媒を用いて、水素と一酸化炭素を反応させて炭化水素を合成することを特徴とする炭化水素の製造法に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】 以下に本発明を詳述する。本発明において活性金属として用いられる金属は、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム等の従来からF T合成活性が知られている金属を用いることができ、F T合成活性があれば特に制限はない。これらのうち、好ましい金属としては鉄、コバルトおよびニッケルを挙げることができ、特に好ましい金属としては鉄およびコバルトを、最も好ましい金属としてはコバルトを挙げることができる。活性金属分は、通常、その金属の前駆体化合物を含む溶液を担体に含浸させた後、乾燥や焼成等の工程を経て、担体上に金属酸化物として担持される。

【0007】 本発明でいう鉄、コバルト、ニッケルおよびルテニウムから選択される金属を含む前駆体化合物とは、その金属を塩または錯体等の形で分子内に有するすべての化合物を指す。化合物の種類については特に制限はないが、例えば、硝酸塩、塩酸塩、硫酸塩、ギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、シュウ酸塩、アセチルアセトナート等を好ましく挙げることができる。本発明においては前記の活性金属を含む前駆体化合物を2種類以上用いることを特徴とする。通常は、作業の煩雑さを避けるために2種類の前駆体化合物を組み合わせるが、必要に応じて3種類以上の前駆体化合物を組み合わせても良い。本発明において前駆体化合物の組み合わせに特に制限はないが、2種類の場合の好ましい組み合わせとしては、硝酸塩とギ酸塩、硝酸塩と酢酸塩、硝酸塩とアセチルアセトナートを挙げることができる。また特に好ましい組み合わせとしては、硝酸塩とギ酸塩、硝酸塩と酢酸塩を、最も好ましい組み合わせとしては、硝酸塩と酢酸塩を挙げることができる。

【0008】 本発明においては、前記の活性金属を含む前駆体化合物を2種類以上組み合わせるに際し、最も使用量が多い前駆体化合物の量を金属あたりの質量で通常80%以下、好ましくは70%以下、特に好ましくは60%以下とする。80%を越えると本発明の効果を十分に発現できないおそれがある。

【0009】 本発明において活性金属を担持するに用いられる担体は、10～20 nmの平均細孔径を有する担体である。特に12～18 nmの平均細孔径を有する担体が好ましく、さらに好ましくは13～17 nm、最も好ましくは14～16 nmの平均細孔径を有する担体を

(3)

3

挙げることができる。担体の平均細孔径が10nm未満でも、また20nmを越えても本発明の効果は発現しない。なお本発明において平均細孔径は、窒素吸着法による測定で求められる値である。

【0010】前記活性金属を含む前駆体化合物を2種類以上用い、かつ、平均細孔径が10～20nmという極めて限定された担体に当該活性金属を担持した触媒を用いた場合においてのみ、高CO転化率と高 α が同時に満足されるというのは予期できない驚くべき知見である。本発明者らはその原因を解明すべく検討中であるが、い

まだ解明するに至っていない。

【0011】本発明において用いられる担体の素材に関しては平均細孔径が満足されている限り特に制限はないが、好ましい担体素材としては、シリカ、アルミナ、チタニアを挙げることができ、特に好ましい素材としてはシリカ、アルミナを、最も好ましい担体素材としてシリカを挙げることができる。使用する担体の形状は特に制限はなく、球状品、破砕品、円柱状成形品等の各種形状品の中から使用するプロセスに適合した形状を選択することができる。また担体の平均粒子径についても制限はないが、通常10 μ m～10mm、好ましくは50 μ m～5mmのものを、プロセスに応じ適宜選択して使用する。また使用する担体の比表面積についても特に制限はないが、通常100～400m²/g、好ましくは200～300m²/gのものが用いられる。

【0012】本発明において前記活性金属を含む前駆体化合物を2種類以上用いて担体に担持する方法としては、含浸法、沈殿法、イオン交換法等の通常用いられている方法を適宜選択することができる。その中で好ましい担持法としては含浸法と沈殿法を挙げることができ、特に好ましい担持法としては含浸法を挙げることができる。また含浸法の中でも、Incipient Wetness法を最も好ましい方法として挙げることができる。またその際、同時含浸および逐次含浸のいずれも利用できるが、同時含浸が望ましい。

【0013】本発明において担持する活性金属の量には特に制限はないが、担体に対して金属あたりの質量で、通常は3～50%、好ましくは5～40%、特に好ましくは10～30%、最も好ましくは15～25%の範囲で担持する。

【0014】本発明においては、鉄、コバルト、ニッケルおよびルテニウムから選択される活性金属のうちの1つの金属（以下、第1の活性金属という。）を含む前駆体化合物を2種類以上用いて当該金属を担持させるものであるが、必要に応じて他の活性金属（以下、第2の活性金属という。）分をさらに担持させることもできる。その場合に第2の活性金属の量は、金属あたりの質量で、第1の活性金属の50%以下、好ましくは40%以下であることが望ましい。第2の活性金属の担持においては、その金属を含む前駆体化合物の種類は1種類でも

4

2種類以上であってもよく、必要に応じて選択することができる。

【0015】さらに必要によっては、ジルコニアやランタニア等のプロモーターを用いることもできる。これらプロモーターの量は、担体に対して金属当たりの質量で、通常1～20%の範囲で使用する。

【0016】本発明においては活性金属を含む前駆体化合物2種類以上を担体に担持させた後、必要に応じ乾燥処理を行い、次いで焼成処理を行うことにより、本発明の触媒とすることができる。焼成処理は、通常、空気雰囲気下に300～600℃、好ましくは400～450℃で、0.5～10時間、好ましくは1～5時間行う。また本発明の触媒をF T合成反応に供するに際しては、予め水素等で還元処理を行わせることも好ましく採用される。

【0017】本発明の触媒を用いてF T合成反応を実施する際の原料としては、水素と一酸化炭素を主成分とする合成ガスであれば特に制限はないが、通常、水素／一酸化炭素のモル比が1.5～2.5、好ましくは1.8～2.2の範囲であることが望ましい。本発明の触媒はF T合成の反応プロセスとして従来から知られているプロセス、即ち固定床、超臨界固定床、スラリー床、流動床等のいずれにも適用でき、特に制限はないが、好ましいプロセスとして固定床、超臨界固定床、スラリー床を挙げることができ、特に好ましいプロセスとしては固定床と超臨界固定床を、最も好ましいプロセスとしては固定床を挙げることができる。固定床を用いる際の反応条件には特に制限はなく、公知の条件にて行うことができる。通常、反応温度としては200～280℃、ガス空間速度としては1000～3000のh⁻¹の範囲で反応を行うことができる。

【0018】

【発明の効果】以上のように、10nm以上20nm以下の平均細孔径を有する担体に、鉄、コバルト、ニッケルおよびルテニウムから選択される金属を含む前駆体化合物を2種類以上用いて当該活性金属を担持した本発明の触媒を用いることにより、高CO転化率と高 α を同時に満足するF T合成反応が可能となる。

【0019】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げ本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0020】（実施例1）平均細孔径14.7nm、比表面積251m²/gのシリカの破砕品を篩で分級し、粒径1.18mmから1.70mmの部分回収した。このシリカ担体に、金属コバルトとしてシリカの10.0質量%に相当する量の硝酸コバルトと金属コバルトとしてシリカの10.0質量%に相当する量の酢酸コバルトを含む水溶液を、Incipient Wetness法により同時に含浸させた。含浸後、水分を乾燥除去し、さらに450℃

5

で2時間焼成することにより触媒を得た。この触媒を固定床流通式反応装置に充填し、反応に先立ち、水素気流下において400℃で2時間還元した。次に水素／一酸化炭素が2／1（モル比）の原料混合ガスをガス空間速度2000h⁻¹で供給し、温度250℃において反応を開始した。反応部出口のガス組成をガスクロマトグラフィーで経時的に分析すると反応時間4時間で安定化した。そこで反応開始後5時間から6時間の間に生成した液状生成物を回収し、その組成をガスクロマトグラフィーで分析した。この分析データと、反応開始5.5時間後のガス分の分析データを用い、常法に従い、CO転化率と連鎖成長確率 α を算出した。その結果を表1に示した。

【0021】（比較例1）平均細孔径8.7nm、比表面積270m²/gのシリカの破砕品を篩で分級し、粒径1.18mmから1.70mmの部分を回収した。このシリカ担体に、金属コバルトとしてシリカの20.0質量%に相当する量の硝酸コバルトを含む水溶液を、Incipient Wetness法により含浸させた。含浸後、水分を乾燥除去し、さらに450℃で2時間焼成することにより触媒を得た。この触媒を固定床流通式反応装置に充填し、反応に先立ち、水素気流下において400℃で2時間還元した。次に水素／一酸化炭素が2／1（モル比）の原料混合ガスをガス空間速度2000h⁻¹で供給し、温度250℃において反応を開始した。反応部出口のガス組成をガスクロマトグラフィーで経時的に分析すると反応時間4時間で安定化した。そこで反応開始後5時間から6時間の間に生成した液状生成物を回収し、その組成をガスクロマトグラフィーで分析した。この分析データと、反応開始5.5時間後のガス分の分析データを用い、常法に従い、CO転化率と連鎖成長確率 α を算出した。その結果を表1に示した。

【0022】（比較例2）平均細孔径14.7nm、比表面積251m²/gのシリカの破砕品を用いたこと以外は、比較例1と同様の操作を行い、CO転化率と連鎖成長確率 α を求めた。その結果を表1に示した。

【0023】（比較例3）平均細孔径24.5nm、比表面積226m²/gのシリカの破砕品を用いたこと以外は、比較例1と同様の操作を行い、CO転化率と連鎖成長確率 α を求めた。その結果を表1に示した。

【0024】（比較例4）平均細孔径8.7nm、比表面積270m²/gのシリカの破砕品を用いたこと以外は実施例1と同様の操作を行い、CO転化率と連鎖成長確

(4)

6

率 α を求めた。その結果を表1に示した。

【0025】（比較例5）平均細孔径24.5nm、比表面積226m²/gのシリカの破砕品を用いたこと以外は実施例1と同様の操作を行い、CO転化率と連鎖成長確率 α を求めた。その結果を表1に示した。

【0026】（実施例2）平均細孔径15.2nm、比表面積246m²/gである γ -アルミナの円柱状成形品（直径は約1.6mm）を担体として用いた。この担体に、金属コバルトとして γ -アルミナの10.0重量%に相当する量の硝酸コバルトと金属コバルトとして γ -アルミナの10.0重量%に相当する量の酢酸コバルトを含む水溶液を、Incipient Wetness法により同時に含浸させた。含浸後、水分を乾燥除去し、さらに450℃で2時間焼成することにより触媒を得た。この触媒を固定床流通式反応装置に充填し、反応に先立ち、水素気流下において400℃で2時間還元した。次に水素／一酸化炭素が2／1（モル比）の原料混合ガスをガス空間速度2000h⁻¹で供給し、温度250℃において反応を開始した。反応部出口のガス組成をガスクロマトグラフィーで経時的に分析すると反応時間4時間で安定化した。そこで反応開始後5時間から6時間の間に生成した液状生成物を回収し、その組成をガスクロマトグラフィーで分析した。この分析データと、反応開始5.5時間後のガス分の分析データを用い、常法に従い、CO転化率と連鎖成長確率 α を算出した。その結果を表2に示した。

【0027】（比較例6）平均細孔径7.5nm、比表面積340m²/gである γ -アルミナの円柱状成形品（直径は約1.6mm）を用いたこと以外は実施例2と同様の操作を行い、CO転化率と連鎖成長確率 α を求めた。その結果を表2に示した。

【0028】（比較例7）平均細孔径25.4nm、比表面積217m²/gである γ -アルミナの円柱状成形品（直径は約1.6mm）の破砕品を用いたこと以外は実施例2と同様の操作を行い、CO転化率と連鎖成長確率 α を求めた。その結果を表2に示した。

【0029】表1および表2から明らかなように、10nm以上20nm以下の平均細孔径という限定された担体に、活性金属を含む前駆体化合物を2種類以上用いて当該金属を担持した本発明の触媒のみが、高CO転化率と高 α を同時に満足することがわかる。

【0030】

【表1】

(5)

7		8	
シリカに対する金属 コバルトの質量%		シリカの平均 細孔径 nm	CO転化率 % 連鎖成長確率 α
硝酸コバルト由来 酢酸コバルト由来			
比較例 1	20.0 0.0	8.7	71 0.80
比較例 2	20.0 0.0	14.7	71 0.79
比較例 3	20.0 0.0	24.5	70 0.81
比較例 4	10.0 10.0	8.7	91 0.81
実施例 1	10.0 10.0	14.7	92 0.91
比較例 5	10.0 10.0	24.5	88 0.83

【0031】

【表2】

γ-アルミナに対する金属 コバルトの重量 %		γ-アルミナの平均 細孔径 nm	CO転化率 % 連鎖成長確率 α
硝酸コバルト由来 酢酸コバルト由来			
比較例 6	10.0 10.0	7.5	90 0.82
実施例 2	10.0 10.0	15.2	91 0.90
比較例 7	10.0 10.0	25.4	86 0.83

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

C 1 0 G 2/00

C 0 7 B 61/00

3 0 0

// C 0 7 B 61/00

3 0 0

B 0 1 J 23/74

3 1 1 M

(72) 発明者 池田 雅一

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三

菱株式会社中央技術研究所内

Fターム(参考)

4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B

BA02A BA02B BA04A BC66A

BC67A BC67B BC68A BC70A

CC23 DA06 EA02X EA02Y

EC15X EC15Y EC22Y FA01

FA02 FB14 FB16 FB18 FB44

4H006 AA02 AC29 BA19 BA20 BA21

BA23 BA55 BA81 BE20 BE40

4H029 CA00 DA00

4H039 CA11 CL35